

## Euーカルコゲナイドのスピソ誘起ラマン散乱

著者	逢坂 雄美
号	643
発行年	1979
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/24242">http://hdl.handle.net/10097/24242</a>

氏名・（本籍）	逢坂雄美
学位の種類	理学博士
学位記番号	理博第 643 号
学位授与年月日	昭和 54 年 9 月 26 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 1.項該当
研究科専攻	東北大学大学院理学研究科 （博士課程）物理学専攻
学位論文題目	Eu- カルコゲナイドのスピン誘起ラマン散乱
論文審査委員	（主査） 教授 立木 昌 教授 糟谷 忠雄 助教授 小谷 章 雄

## 論文目次

序 論 研究の歴史的背景，従来の研究の問題点，及び論文構成

第Ⅰ章 実験結果の整理及びその解釈

－ スピン誘起ラマン散乱 －

第Ⅱ章 分極率をスピン演算子のべきで展開する手法に基くスピン誘起ラマン散乱の研究

§ 1 第Ⅱ章の構成

§ 2 1 イオン型スピンと格子変位に同時に依存する分極率項 － 現象論 －

§ 3 1 イオン型スピンと格子変位に同時に依存する分極率項 － 微視的研究 －

§ 4 lattice dynamics 及びスピン相関関数

§ 5 散乱 スペクトルの計算及び実験結果との比較

§ 6 まとめ

第Ⅲ章 分極率をマグノン演算子で展開する手法に基く磁気秩序相に於けるスピン誘起ラマン散乱の研究

§ 1 第Ⅱ章と第Ⅲ章との関連性及び第Ⅲ章の研究の立場

§ 2 マグノン演算子 ( 0 次又は 1 次 ) と格子変位に同時に依存する分極率項

§ 3 S, T-磁区に関する散乱平均 - 外磁場がない場合 -

§ 4 T-磁区に関する散乱平均 - 微小外磁場を印加する場合 -

§ 5 まとめ

結	論
付	録
文	献
謝	辞

## 論文内容要旨

### 研究の歴史的背景と実験結果の整理

磁性半導体 Eu-カルコゲナイド ( $\text{EuX}$ ,  $\text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) は各格子点で反転対称性を持つ為に通常のフォノン・ラマン散乱は禁止される。それにもかかわらず各磁気相で以下の特性を持つ散乱線が観測された。(1) 通常のフォノン・ラマン散乱と偏光選択則が異なる。(2) 常磁性相と強磁性相に於いては broad line がみられる。その散乱強度は  $T_c$  近傍で急激に減少し、 $0^\circ\text{K}$  で 0 になる。又  $T_c$  より僅かに高い温度に於ける散乱強度は磁場印加により減少する。そして反強磁性的磁気相出現に伴い sharp line が現われる。(3) 偏光選択則は著しく入射光に依存する。

以上の実験結果のうち(2)は明らかに  $\text{EuX}$  に於ける散乱は intrinsic な原因により発生することを示している。 $\text{EuX}$  に於ける散乱は、スピン配置(スピン揺動, マグノン励起, 反強磁性的スピン配列)に伴い結晶の対称性が低下することにより生ずると考えられた。この散乱は現象論的には格子変位のみならずスピンにも同時に依存する分極率により整理出来る。スピンと格子変位の時間反転操作に対する対称性が異なる為に通常のラマン散乱を記述する分極率と異なる対称性を持つ分極率が期待される。この分極率の対称性により(1)の結果を整理出来ると考えられた。一方(3)の結果より Eu イオンの光学的励起状態  $4f^6(^7F)5d(t_2g)$  が散乱に於いて重要な役割を果たしていることが推察された。この励起状態の詳しいモデルに基づき散乱の微視的発生機構について研究された。

以上の様に散乱について現象論的及び微視的研究が活発になされている。然しながら従来の研究には不十分な点があり、各磁気相に於ける散乱の統一的記述がなされていない。第1に分極率のスピン依存の形は交換相互作用型であるのかあるいは1イオン型であるのか結論が得られていない。又分極率の対称性についても混乱がある。第2にフォノンの分散についての実験及び信頼の出来る計算がなされていないことの為に観測された散乱線に対するフォノンの assignment に問題がある。第3に散乱の偏光選択制の入射光依存性についての初期の実験ではその精度が不十分な為に、散乱の微視的発生機構について明確な結論が得られていない。

本論文では以上の不十分な点を補い、各磁気相に於ける散乱を統一的に記述することと、散乱の微視的発生機構について結論を得ることを目的とする。

### 分極率をスピン演算子のべきで展開する手法

上述の手法に基いて常磁性相と強磁性相に於ける散乱と反強磁性的磁気相に於ける sharp line について考察する。

$\text{EuX}$  に於ける散乱は1イオン型のスピンと格子変位に同時に依存する分極率により記述出来

る。(低温に於ける sharp line の解析から得られる結論である。) 格子変位とスピンの 1 次あるいは 2 次に依存する分極率項  $\alpha^{(1,1)}$ ,  $\alpha^{(1,2)}$  は夫々反対称, 対称である。(反対称項は通常のラマン散乱では現われない項である。)

これらの分極率項は次の様になる。

$$\begin{aligned} \alpha = & -2i \sum_{\vec{k}} \left\{ A \begin{bmatrix} 0 & i & 0 \\ -i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} S_{\vec{k}}^z + A' \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \frac{1}{3} (2S^x - S^y - S^z)_{\vec{k}} \right. \\ & \left. + B' \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} (S^x S^y + S^y S^x)_{\vec{k}} + \text{cyclic permutation of } (xyz) \right\} \\ & \times \frac{1}{\sqrt{6}} (\bar{X}_{\vec{k}} \sin k_x + \bar{Y}_{\vec{k}} \sin k_y + \bar{Z}_{\vec{k}} \sin k_z) \dots\dots\dots (a) \end{aligned}$$

ここで  $A$  等は結合定数,  $S_{\vec{k}}^z$  等はスピン演算子のフーリエ成分, 又  $X_{\vec{k}}$  等はカルコゲンイオンの変位のフーリエ成分である。

分極率項の微視的起源は励起状態,  $4f^6(^7F)5d(t_2g)$  のスピンの依存するエネルギー (主にスピン軌道相互作用に起因する。) と電子格子相互作用 Hep の cross effect である。EuS に於ける散乱では Hep としてエキシトン-フォノン相互作用が重要である。入射光が非共鳴領域 (低エネルギー端でみられる光吸収ピークの上下端付近) に位置する時,  $\alpha^{(1,1)}$  の項が重要であり, 共鳴領域 (吸収ピークの中心付近) に近づくにつれ  $\alpha^{(1,2)}$  の項が無視出来なくなる。このことにより室温に於ける Merlin et al. の実験で求められた偏光選択則の入射光依存性を説明出来る。

EuS の高温に於ける種々のラマン配置で観測されたスペクトル構造は殆ど変化しない。このことは  $\alpha^{(1,1)}$  と  $\alpha^{(1,2)}$  の格子変位依存性が共通になっていることによるものである。

Breathing shell model に基き求めたフォノンの分散及び固有ベクトルと  $\alpha^{(1,1)}$  (あるいは  $\alpha^{(1,2)}$ ) を使用して求めた散乱スペクトルにより測定結果の大略を説明出来る。散乱に關与するフォノンは殆ど LO-branch のものであるが, EuSe と EuTe では, TO, LA, TA-branch に対応する小さいピークも見いだされる可能性がある。EuS と EuSe の散乱スペクトルについての計算と実験結果は良い一致を示す。又 EuTe の測定された散乱スペクトルを理論計算により定性的に理解出来る。

ラマン散乱強度は分極率の相関関数として表わされる。従って散乱強度はスピン相関関数に比例する。散乱強度の著しい温度, 磁場効果はスピン相関関数により決められる。このことは逆にラマン散乱の測定によりスピン相関関数についての知見が得られる可能性があることを示している。

常磁性相から低温の反強磁性的磁気相に転移すると特定のスピンモードが凍結する。これに対応して  $\alpha^{(1,1)}$  の中のスピン演算子でその平均値で表わされる部分が生じる。EuSe の  $0^\circ\text{K} < T < 1.8^\circ\text{K}$  の AF-II 相では,  $\vec{Q}_L$  を L-点の波動ベクトルとして,  $\vec{S}_{\vec{Q}_L}$  のフーリエ成分が凍結する。

従って  $\alpha^{(1,1)}$  項から  $\vec{k} = \vec{Q}_L$  のフォノンが活性化する。実際  $153 \text{ cm}^{-1}$  に sharp line が出現し、これは計算された LO-フォノンの振動数  $156 \text{ cm}^{-1}$  と良い一致を示す。 $\alpha^{(1,2)}$  項のスピンの平均値をとると  $\vec{k} = 0$  のフーリエ成分のみが現われるので、 $\alpha^{(1,2)}$  による散乱では sharp line が現われない。(a) の様な分極率項の他に交換相互作用型のスピンの依存する分極率項も考えられる。然しこの型の分極率項を仮定すると AF-II 相では活性化するフォノンがないので観測結果を説明出来ない。以上の議論より、EuX に於ける散乱は 1 イオン型の分極率項により表わされることが我々の求めたフォノンの分散関係が妥当であることが分る。

### 分極率をマグノンで展開する手法

EuTe の AF-II 相に於いて観測されたラマン散乱を上述の手法に基いて現象論的に整理し、微視的発生機構について考察する。(低温に於けるラマン散乱は分極率をスピンの次数展開したのものによっても原理的に記述出来る。然しこの手法では低温に於いて重要となる異なる次数の spin 間の相関を取り入れることが困難である。低温に於ける spin 揺動はマグノンで記述出来ることからみて、今問題にしている散乱の記述には分極率をマグノン演算子と格子変位で展開する手法が便利となる。)

実験結果は次の様に整理出来る。(1) 入射光が非共鳴領域に位置する時、 $\vec{E}_i \perp \vec{E}_s$  ( $\vec{E}_i$ ,  $\vec{E}_s$  は夫々入射光と散乱光の偏光方向を表わす。) のラマン位置で 1 本の sharp line がみられる。(2) 入射光が共鳴領域に位置する時、 $\vec{E}_i \perp \vec{E}_s$  と  $\vec{E}_i \parallel \vec{E}_s$  の両配置で共に broad line がみられる。

① の散乱は反強磁性的 spin 配列の出現に伴い結晶の併進対称性が低下することにより活性化する L 点の LO-フォノンによる散乱である。この散乱はマグノンの励起を伴わない散乱であるのでマグノン演算子の 0 次依存する(反対称な)分極率項により記述出来る。(前の手法でいうと、 $\alpha^{(1,1)}$  による散乱に対応する。) ② の散乱は  $\vec{E}_i \parallel \vec{E}_s$  配置でも観測される点及び line shape が broad である点で上述の分極率項のみでは記述出来ない。この散乱はマグノンの同時励起に伴う散乱と考えられ、マグノン演算子の 1 次依存する分極率項により記述出来る。この分極率項に対しては反対称な  $\alpha^{(1,1)}$ , 対称な  $\alpha^{(1,2)}$  等が寄与する。従ってマグノンの励起に伴う散乱は  $\vec{E}_i \parallel \vec{E}_s$  と  $\vec{E}_i \perp \vec{E}_s$  の両配置で共に観測可能であり、かつ broad line が期待される。共鳴領域に於いては sharp line の強度が弱くなり相対的にマグノンの同時励起に伴う散乱が主要になったと解釈出来る。

光学的励起状態  $4f^6(7F)5d(t_2g)$  のモデルに基き散乱強度の入射光依存性を計算した。実験と計算結果の比較から EuTe のラマン散乱の微視的機構として 5d 電子の spin 軌道相互作用の格子変位による変調項が重要と考えられる。line shape についての実験と計算結果については若干の不一致点がみられるが、採用したモデルを精密化してこの不一致を解消出来るかさらに検討する必要がある。

又この微視的機構に基き微少磁場をかけた時の散乱の偏光特性についても議論した。磁場の方向に対する偏光面の相対的角度により散乱強度に種々の異方性が出現することが予想される。

## 論文審査の結果の要旨

Eu-カルコゲナイドの中でEuOとEuSは強磁性体であり、EuTeは反強磁性体である。EuSeは反強磁性体であるが、磁場中で容易に強磁性体に変る。これらの結晶がNaCl型結晶であるために一次のフォノン・ラマン散乱は禁止されているにもかかわらず常磁性相と強磁性相では縦光学フォノンと横光学フォノンの周波数の間に広がる巾の広い散乱線が観測されている。又、反強磁性相では幾本かのするどい散乱線が観測されている。これらのラマン散乱が特異なためと、Eu-カルコゲナイドが重要な磁性半導体であるために、米国、スイス、西ドイツに於て、実験的研究が活発に行なわれている。逢坂雄美は、この物質のラマン散乱の機構について理論的研究を行った。

Eu-カルコゲナイドに於けるラマン散乱は、スピン揺動、反強磁性のスピン配列によって結晶全体の対称性が低下することにより生ずる。従ってラマン線は著しい温度と磁場依存性を示す。この散乱は、現象論的には、格子変位とスピンとに同時に依存する分極率により整理することが出来る。分極率テンソルを決定するときには、このテンソルの時間反転操作、結晶対称操作に対して不変ということが重要な役割を果たす。又、逢坂雄美は、微視的機構の研究を行い、このラマン散乱にはEuの励起状態に於けるスピン-軌道相互作用と電子-格子相互作用の交互作用が重要であるという結論を得た。

逢坂雄美はbreathing shell modelに基き、この結晶のフォノン分散を計算し、これを使って反強磁性相に現れたするどい散乱線の周波数をよく説明することができた。このことはラマン散乱が反強磁性体のフォノンの分散を決定する新たな手段になり得ることを示す。逢坂雄美は、Eu-カルコゲナイドのラマン散乱の実験結果をほぼ完全に説明することが出来たと同時に、この物質の電子、フォノン及びスピン状態に対して多大の知見を得ることが出来た。

以上、この論文は磁性体のラマン散乱の理論的研究に道を開いたものであり、著者が自立して研究を行うに必要な高度な研究能力と学識を有することを示している。よって逢坂雄美提出の論文を理学博士の学位論文として合格と認める。